

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03682

研究課題名(和文) ナノ量子系の量子熱電輸送と非平衡量子熱力学

研究課題名(英文) Quantum thermoelectric transport and nonequilibrium quantum thermodynamics at nanoscale

研究代表者

谷口 伸彦 (Taniguchi, Nobuhiko)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70227221

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ量子系は、近年、電極間に電位差と温度差をかけることで、熱電気のエネルギー変換を行う熱電素子として有望視されている。本研究課題では、ナノ量子構造系の熱電特性を向上させるための方策として、系の量子コヒーレンス制御が極めて有用であることを微視的理論解析により明らかにした。量子ドット系・微小ナノリボン系を量子制御することで、熱効率・出力パワーを最大5～10倍に向上可能である。ナノ量子系の熱電現象の理解には量子論に基づく熱力学が必要である。単一準位ドット系の「ナノ系非平衡量子熱力学」を展開することで、非平衡定常状態間の一般仕事散逸を最小化する最適駆動と熱力学的距離との関係が明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

微細構造技術の進歩に伴い、ナノ量子系をデザインすることが可能となったものの、いかなる構造のナノ系が、エネルギー変換素子として優位性をもつかは必ずしも明らかでなかった。本研究の学術的な意義は、ナノ量子熱機関の開発において、量子コヒーレンス制御が熱電特性の向上に極めて重要である点を明らかにした点である。同時に具体的なナノ系非平衡量子熱力学の解析により、最適駆動に関する知見を得ることができた。将来的には、本課題の成果を利用したエネルギー変換技術の開発を進めることで、エネルギー効率の向上と従来の熱機関が利用できなかった状況での利用を可能とし、持続可能な社会を実現することが期待される。

研究成果の概要(英文)：By applying both a potential difference and a temperature difference between electrodes, nanostructure quantum systems have recently gained considerable attention as thermoelectric devices converting heat into electrical energy. In this research project, we have revealed that controlling the quantum coherence of the system is highly effective in improving their thermal efficiency and output power of nanoscale quantum structures. By embedding a quantum dots in the ring and controlling quantum coherence, we could improve them by up to 5-10 times compared to a dot. We also obtained similar results in the case of nanoscale nanoribbons. Understanding nanoscale thermoelectric phenomena requires thermodynamics based on quantum principles. By developing the "non-equilibrium quantum thermodynamics" of a single-level quantum dot, we have found that optimal driving between non-equilibrium steady states that minimizes the generalized work dissipation is characterized by thermodynamic distance.

研究分野：物理学

キーワード：熱電現象 量子ドット 量子熱力学 非平衡 ナノ量子系 量子輸送

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自然界の多様な現象に系統的な理解を与える「不可逆系の熱力学」は、科学の全分野から渴望される理論である。ナノ量子系は、外部環境に接続されることで系の内部に有限の流れ（粒子流・エネルギー流・熱流）が駆動される非平衡不可逆状態となり、熱を電気エネルギーに変換するエネルギー変換素子・熱機関として有望視されている。熱力学は巨視的自由度系で発展してきた現象論であり、その対極の少数量子系であるナノ量子系への適用は必ずしも明らかではないが、ナノ系においても熱力学の基本法則は成立する。これは、ナノ系熱電輸送現象の深い理解が、量子力学を指導原理とする非平衡「量子熱力学」の理論構築と表裏一体であることを示した。

2. 研究の目的

本研究課題は、エネルギー変換素子・熱電素子として有望視されているナノ量子構造系に対し、系に内在する局所相関・量子性・非平衡性が非平衡熱流・熱電輸送に及ぼす影響を微視的理論に基づき解析を行い、ナノ系量子熱機関の熱電性能を向上させるための知見を得ることを目的とした。ナノ量子系の量子熱電現象の理解のためには、従来の熱力学と異なる量子論に基づく「量子熱力学」の構築が必要となる。そのため、「ナノ系非平衡量子熱力学」の理論構築を並行して行い、より高い見地からナノ系の非線形熱電現象の理解を図ることも目的とした。

3. 研究の方法

(1) モデルと解析の概要

ナノ量子構造系を電位差に抗して電流が流れる熱機関として動作させるため、温度 $T_L > T_R$ と電気化学ポテンシャル $\mu_L < \mu_R$ に設定した左右の外部環境（電極・熱浴）と結合させる（図1）。このナノ系量子機関の非線形輸送領域を含めた量子熱電輸送を、微視的理論と非平衡 Green 関数法を使い解析的・数値的手法により評価し、熱機関としての熱電特性（熱効率、出力パワー、出力揺らぎ等）を考察した。配置するナノ量子構造系の局所相関・電極との接続性・量子コヒーレンスを系統的に様々と変化させることで、熱電特性の向上に重要となる要因を理論的に探索した。

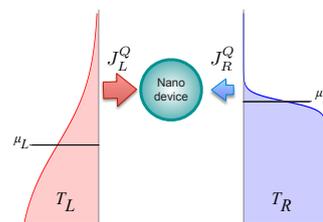


図1 異なる温度と電位をもつ電極と結合するナノ熱機関の概念図 ($T_L > T_R, \mu_L < \mu_R$).

(2) 考察した具体的なナノ構造系

本研究で主に考察した具体的なナノ構造系は以下の通りである。

- ① 量子ドット干渉計（図2）：リング系に量子ドット系を埋め込み、左右熱浴間の直接伝導を変える量子コヒーレント制御変数 x を導入した。制御可能ファノ共鳴系を代表する系である。
- ② 菱形グラフェンリング系・ドット系（図4a）：特に菱形グラフェンドット系に対しては中央領域に局所的なゲート電圧 ϵ_g を導入し、量子コヒーレンス制御を行った。リング・ドット系に対し、電極との接合角度を4通り（図4a）、菱形の大きさを4通りに変えた。

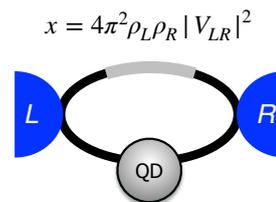


図2 左図：量子ドット干渉計。左右電極間の直接伝導を無次元量 x により制御する

(3) 主に用いた具体的な解析手法

- ① 量子ドット干渉計に対し、電子相関を自己無撞着条件により取り込み、非線形領域における熱電輸送量と熱効率・出力パワーに対する、電子相関と量子制御の影響を解析的に評価した。
- ② 密度汎関数タイトバインディング法により、グラフェンリング系・ドット系の各構造と形状に対する構造安定化とフォースコンスタントの数値的評価を行い、格子熱伝導度を数値的に評価した。
- ③ タイトバインディング模型に基づく微視的理論により、グラフェン・リング/ドット系の非線形領域の電子熱電輸送量を数値的に求め、接合形状と構造、局所ゲート電圧の依存性を評価した。②の評価と組み合わせ、熱効率、出力パワー、出力揺らぎ等を理論的に評価した。
- ④ (その他) 境界で熱浴と結合する開放的1次元スピン鎖の非平衡定常状態を議論するためにリンドブラッド方程式の数値的解法、非平衡定常状態の最適駆動を議論するためにパラメータ空間の測地線方程式の数値的解法、などを用いた。

4. 研究成果

(1) 当初予期していなかった新たな知見

- ① 研究開始当初は、ナノ系量子熱機関の熱電性能向上にあたり、特に電子相関に着目し、解析可能な微視模型を使って研究を進める計画であった。これは、電子相関効果によりウィーデマン・フランツ則からの逸脱を狙うことで熱電性能の向上を狙うという一般的なシナリオに基づく。しかし、研究期間の前半期に実施した量子ドット干渉計の解析的計算において、強い電子相関はナノ量子系の熱電性能向上にはそれほど影響を与えず、系がもつ量子コヒーレンスや接合形状がより大きな影響を与えることがわかった。そのため課題研究の方針を量子コヒーレンスによる熱電性能の向上に修正・シフトし、課題研究を実施した。
- ② 高いコヒーレンスを持つグラフェンドット系は、局所ゲート電圧を利用した量子コヒーレンス制御により熱電性能の大きな向上が期待された。しかしグラフェン系の高い格子熱伝導が熱効率を大きく劣化させることも明らかになった。このフォノン劣化の問題を解決するため、ドットと電極の接合形状を工夫することが特に低温領域において有効であることがわかった。

(2) 量子ドット干渉計における量子制御と電子相関が熱電性能に及ぼす影響 (主に文献①)

量子ドット干渉計 (図 2) において得られた、電子相関と量子コヒーレンス制御が非線形熱電性能に及ぼす影響に関して得られた主な成果は次の通りである。

- ① ナノ系は通常 $k_B T \lesssim \gamma$ (γ は熱浴による緩和) の温度領域にあるため、量子ドット系は熱電効果をほとんど持たない。しかし、量子ドット干渉計に現れるファノ共鳴の量子コヒーレンスを制御・最適化させると熱電性能指数 ZT は最大 1.5 以上に達した (図 3a)。このような熱電性能の向上は非線形応答領域でも持続し、パワー・効率ダイアグラムの理論的評価により、熱効率や出力パワーが量子ドット系 ($x = 0$) に比べ、最大 5~10 倍程度の向上が可能となることがわかった (図 3b,3c)。
- ② 量子ドット系に強い電子相関があると熱電輸送に寄与する透過スペクトルが分裂し、そのため熱電性能を向上させずに低下させることがわかった。この場合であっても、量子コヒーレンスを制御することで、パワー・効率を $x = 0$ の時と比べて向上させることは可能である。

(3) 菱形グラフェンドット系熱機関の熱電性能の向上 (主に文献②)

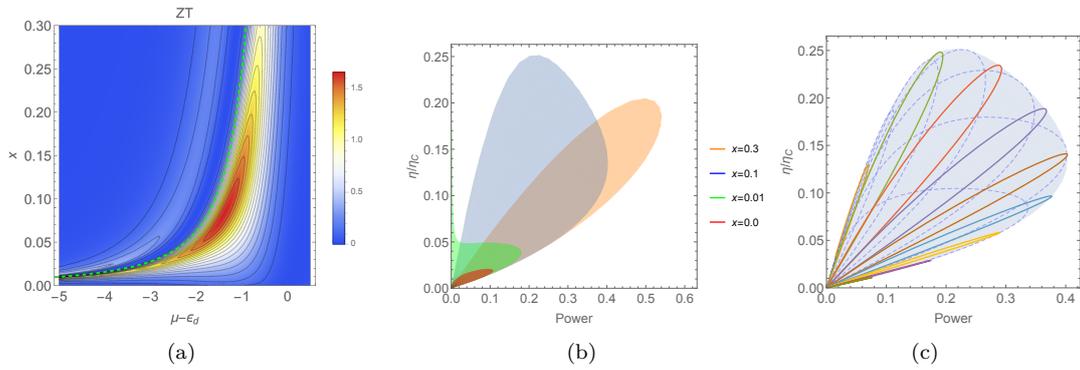
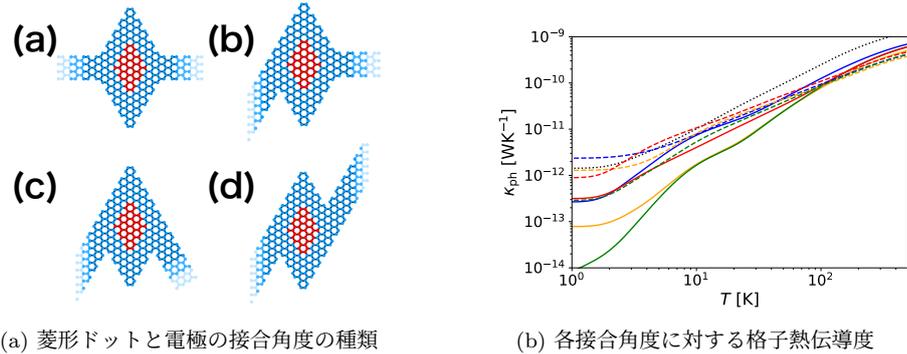


図3 (a) ZT のゲート電圧 $\mu - \epsilon_d$ と量子制御変数 x に対する依存性. (b) 非線形領域 $\eta_C = 0.5$ のパワー・効率ダイアグラム. (c) $x = 0.1$ の場合のパワー・効率ダイアグラムの詳細.

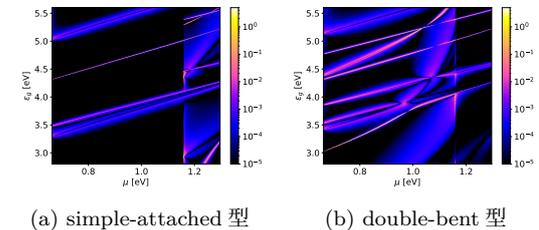


(a) 菱形ドットと電極の接合角度の種類

(b) 各接合角度に対する格子熱伝導度

図4 赤領域を中空したリング系と局所ゲート電圧 ϵ_g を印加制御したドット系を考える。(a) simple-attached 型 (青色), (b) soft-bent 型 (橙色), (c) hard-bent 型 (赤色), (d) double-bend 型 (緑色) に対する格子熱伝導度を (b) に示す。実線はドット系、破線はリング系。

応用面で優位性をもつカーボン系で量子コヒーレンス制御による熱電性能向上を理論的に実証するため、菱形グラフェン系における線形・非線形熱電特性（熱効率・出力パワー）の理論的評価を行った。より現実的な議論のため、格子熱伝導による熱効率劣化の考慮が不可欠となった（図4b）。劣化要因を効果的に抑圧する電極接合の形状を把握し、局所的ゲート電圧印加 ϵ_g による量子制御を組み合わせることで、高い熱電特性を実現可能であることを理論的に示した（図5）。



(a) simple-attached 型

(b) double-bent 型

図5 フォノン劣化を含む性能指数 ZT の電気化学ポテンシャル μ と局所ゲート電圧 ϵ_g の依存性。

(4) 線形応答量による非線形熱機関の性能評価 (主に文献①, ②)

ナノ系の熱機関は通常、非線形領域において動作を行う。しかし非線形領域での熱電特性を調べながら最適な量子コヒーレンス制御を探索するのは実際には困難である。我々は、非線形領域で動作する熱機関の熱電特性を、平均温度 $T_{op} = (T_L + T_R)/2$ での線形応答量によりかなり良好に予測可能であることを明らかにした。この近似評価は広い非線形領域（カルノー効率 $\eta_c \lesssim 0.6$ ）に適用可能であり、量子制御変数の依存性を含めて成り立つ。さらにこのような線形応答量による評価が、熱効率、出力パワーに留まらず、出力パワーゆらぎについても妥当性をもつことが明らかになった。

(5) 非平衡定常状態の量子熱力学の展開 (主に文献③, ④, ⑤)

① 量子ドット干渉計では左右の熱浴間に量子コヒーレンスが存在する。このような量子コヒーレンスの存在は、熱力学不確定性関係を破る方向に働き、熱機関のトレードオフ関係にも大きな影響を与えることが解析的・数値的計算により明らかになった。

② 非平衡定常状態における最適駆動と熱力学的距離孤立量子系の駆動に関しては、駆動パラメータ空間の「熱力学的距離」と測地線概念に基づく駆動の最適化法が知られているが、複数熱浴と結合する非平衡定常状態に対しては明らかでなかった。我々は、複数熱浴と結合するナノ系非平衡定常状態に対し、定常状態間の最適駆動が Massieu ポテンシャルにより定まる駆動パラメータ空間の測地線により最適化され得ることをモデル計算により明らかにした。

(6) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

本研究課題の大きな成果は、量子コヒーレンスを制御することで、線形応答量である熱電性能指数 ZT だけでなく、非線形領域で動作する熱機関の熱効率と出力パワーが大きく向上することが確認できたこと、さらにこのような量子制御系に対する非線形領域の熱電輸送と熱電特性の解析的評価手法を確立したことにある。量子コヒーレンス制御による熱電性能特性の向上は、今回考察したナノ構造系に限らずより広い系に適用可能なものと期待され、現在活発に国内外で研究が進められ、インパクトが大きい。さらに非線形領域で動作する熱機関の熱電性能を線形応答量により近似評価できる具体的な解析手法を提供したことで、この分野での基礎的指針となる成果と考える。

(7) 今後の展望

① 本研究課題で得られた量子コヒーレンス制御による熱電性能の向上は、今回研究を実施したナノ構造系だけに留まらず、単分子接合系や多層グラフェン系などより広い物質群にも適用可能であると期待される。その実証が強く求められる。

② 左右の外部熱浴間に量子コヒーレンスを保持することが、今回のファノ共鳴系で熱電性能が大きく向上した本質的要因と考える。一方、このような熱浴間のコヒーレンスの存在は、従来の非平衡熱力学で使われていた「独立な複数熱浴」の仮定に反し、その結果、熱力学不確定性関係が基礎としていた「詳細揺らぎの定理」を破ると思われる。ナノ系の熱電現象の熱力学を考える上で、このような熱浴間の量子コヒーレンスを考慮した量子非平衡熱力学を考えることが基礎物理・応用物理の両面で重要であると考えられる。

<引用文献>

- ① Nobuhiko Taniguchi, *Quantum control of nonlinear thermoelectricity at the nanoscale*, Phys. Rev. B **101** 115404 (2020).
- ② Yuga Kodama and Nobuhiko Taniguchi, *Quantum coherent control of linear and nonlinear thermoelectricity on graphene nanostructure heat engines* [<http://arxiv.org/abs/2305.07242>].
- ③ 児玉優河・谷口伸彦「グラフェンナノリング熱機関における熱効率と仕事ゆらぎ」日本物理学会 2022 年秋季大会 (2023 年 9 月 14 日 東工大).
- ④ N. Taniguchi and Y. Kodama, *Quantum-coherent Enhancement of Nonlinear Thermoelectricity on Nanoscale Heat Engine* (APS March Meeting, Las Vegas, March 9, 2023).
- ⑤ 児玉優河・谷口伸彦「ナノ量子系における非平衡定常状態の最適駆動」日本物理学会 2023 年春季大会 (2023 年 3 月 23 日 オンライン開催).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nobuhiko Taniguchi	4. 巻 101
2. 論文標題 Quantum control of nonlinear thermoelectricity at the nanoscale	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115404
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.101.115404	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 13件）

1. 発表者名 児玉優河・谷口伸彦
2. 発表標題 グラフェンナノリング熱機関における熱効率と仕事ゆらぎ
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nobuhiko Taniguchi and Yuga Kodama
2. 発表標題 Quantum-coherent Enhancedment of Nonlinear Thermoelectricity on Nanoscale Heat Engine
3. 学会等名 APS March Meeting（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 児玉優河・谷口伸彦
2. 発表標題 ナノ量子系における非平衡定常状態の最適駆動
3. 学会等名 日本物理学会 2023年春季大会（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷口伸彦・児玉優河・長谷川大典
2. 発表標題 固有状態熱化仮説と非平衡定常状態の純粹状態近似
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 児玉優河・谷口伸彦
2. 発表標題 グラフェンナノリング熱機関における非線形熱電特性の量子制御
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口伸彦
2. 発表標題 ナノ系非線形熱電現象の状態空間と定常状態熱力学
3. 学会等名 日本物理学会 第77回年次大会 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷口伸彦
2. 発表標題 ナノ系の非線形熱電輸送と非平衡熱力学
3. 学会等名 日本物理学会 2020年 秋季大会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口伸彦
2. 発表標題 非線形熱電輸送と定常熱力学へのS行列アプローチと拡張
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nobuhiko Taniguchi
2. 発表標題 Enhanced thermoelectricity and steady-state thermodynamics of a quantum dot embedded in networked reservoirs
3. 学会等名 APS March Meeting (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷口伸彦
2. 発表標題 量子ドット干渉計における非線形熱電輸送の量子制御
3. 学会等名 日本物理学会 2019年 秋季大会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷口伸彦
2. 発表標題 量子ドット干渉計における非線形熱電特性の最適化
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鎌形優祐・谷口伸彦
2. 発表標題 AC磁束量子ドット干渉計の動的量子輸送
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobuhiko Taniguchi
2. 発表標題 Controlling nonlinear thermoelectricity of a quantum dot by quantum interference
3. 学会等名 APS March Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>[1] (プレプリント) Yuga Kodama and Nobuhiko Taniguchi: Quantum coherent control of linear and nonlinear thermoelectricity on graphene nanostructure heat engines (arXiv:2305.07242); DOI: 10.48550/arXiv.2305.07242; https://arxiv.org/abs/2305.07242</p> <p>[2] (修士論文) 児玉優河: 「量子熱機関の量子最適化と熱力学的限界」(筑波大学大学院博士前期課程 理工情報生命学術院数理物質科学研究群) 2023年度。</p> <p>[3] (修士論文) 鎌形優祐: 「周期変動量子ドット干渉計における非平衡現象の実時間解析」(筑波大学大学院博士前期課程数理物質科学研究科修士論文) 2019年度。</p> <p>[4] Nobuhiko Taniguchi, Quantum-coherent enhancement of nonlinear thermoelectricity on nanoscale heat engines (Bulletin of the American Physical Society, 2023) https://meetings.aps.org/Meeting/MAR23/Session/T40.2.</p> <p>[5] Nobuhiko Taniguchi, Enhanced thermoelectricity and steady-state thermodynamics of a quantum dot embedded in networked reservoirs (APS March Meeting 2021) https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2021APS..MARB55002T/abstract.</p> <p>[6] Nobuhiko Taniguchi, Controlling nonlinear thermoelectricity of a quantum dot by quantum interference, APS, Bulletin of the American Physical Society 65 (2020) https://meetings.aps.org/Meeting/MAR20/Session/M62.6.</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	児玉 優河 (Kodama Yuga)	筑波大学・理工情報生命学術院・大学院生 (12102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	鎌形 優祐 (Kamagata Yusuke)	筑波大学・数理物質科学研究科・大学院生 (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関